

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-215947

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月22日

G 03 C 1/72  
G 03 F 7/10

3 1 1

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物及び感光性平版印刷版

⑰ 特 願 昭61-58150

⑱ 出 願 昭61(1986)3月18日

⑲ 発 明 者 浦 野 年 由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑲ 発 明 者 富 安 寛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑲ 発 明 者 前 田 佳 宏 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
社㉒ 代 理 人 弁理士 渡 邊 一 平  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

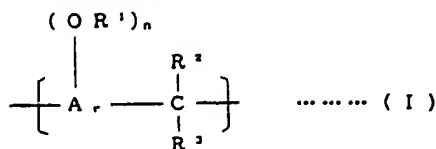
感光性組成物及び感光性平版印刷版

## 2. 特許請求の範囲

(1) 露光により酸を発生する化合物および分子内に該酸により分解するアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 酸により分解する化合物が、分子内にアセタール結合部分を少なくとも3個有するノボラック系樹脂である特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。

(3) 該ノボラック系樹脂が、下記一般式(I)で示される構成単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の感光性組成物。



(式中、Aは芳香族基を表わし、R'は2-環

状エーテル基を表わし、R''およびR'''は水素原子、アルキル基またはフェニル基を表わし、nは3以上の数を表わす。)

(4) 該組成物が更にアルカリ可溶性樹脂を含有する特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。

(5) 該アルカリ可溶性樹脂が、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第4項記載の感光性組成物。

(6) 支持体上に、露光により酸を発生する化合物および分子内に該酸により分解するアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は高感度化した平版印刷、及びフォトレジスト等に使用し得る光可溶性の感光性組成物及び該組成物を使用した感光性平版印刷版に関するものであり、特に、露光により酸を発生する化

合物と、この酸により分解するアセタール結合部分を少なくとも3個有し、感光層の溶解性を高める化合物を含有する高感度化された感光性組成物及び感光性平版印刷版に関するものである。

〔従来の技術〕

活性光線を照射することにより5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となる $\alpha$ -キノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物は、平版印刷の製造やフォトレジスト等に工業的に広く用いられている。

かかる感光性組成物の代表的な具体例としては、例えば、ベンゾキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3, 635, 709号明細書に記載されているようなナフトキノン

-1, 2-ジアジドスルホン酸とビロガロール・アセトン樹脂のエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているようなナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルシン-ビロガロール-アセトン共重縮合物とのエステル等が挙げられる。

しかし、これら従来の $\alpha$ -キノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなる光可溶性のポジ型感光性組成物は、光重合反応あるいは光架橋反応を利用したネガ型感光性組成物に比べ一般に感度が低く、長い作業時間を必要とした。また、未反応の $\alpha$ -キノンジアジド化合物とノボラック樹脂はアルカリ現像液によってカップリング反応を起し、アルカリ溶液に不溶なアゾ化合物を生じることが知られているが（フォトポリマー懇話会、フォトポリマー編集委員会編集「基礎と応用フォトポリマー」第35頁～36頁、シーエムシー社1978年発行）、このアゾ化合物が現像時中間調に赤味を生じさせ、ステップ感度を読みずらくし、さらに消去性不良の原因となっていた。従っ

て $\alpha$ -キノンジアジド化合物に代わる新規な高感度感光体の出現が待ち望まれていた。

一方、そのような $\alpha$ -キノンジアジド化合物を用いない感光体の例としては、例えば、特公昭56-2696号公報に記載されているようなオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物、また、日本写真学会誌、第43巻、第298～355頁に記載されているようなケトン系ポリマー化合物等が挙げられる。しかし、これら感光体の吸収ピークはメタルハロゲンランプの最大発光ピークより短波長なため光分解の効率が低く、実用に供し得るに十分な感度が得られていない。そこで、最近効率よくメタルハロゲンランプの光を吸収して酸を発生する化合物と、その酸により触媒的に効率よく分解反応を起して感光層の現像液に対する溶解性を増す化合物とを組合せた感光性組成物が提案されている。かかる酸により分解し溶解性を増す化合物としては、例えば1価又は2価の芳香族基を含有するアセタール又は $\alpha$ , N-アセタール化合物との組合せ（米国特

許第3, 779, 778号明細書）、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸アミドアセタール（ドイツ特許第2, 610, 842号公報）、主鎖に脂肪族基を含有するアセタール又はケタール基を有するポリマー（特開昭53-133429号公報）、エノールエーテル化合物（特開昭55-12995号公報）、N-アシルイミノ炭酸化合物（特開昭55-126236号公報）、シリルエステル基を有する化合物（特開昭60-10247号公報）及びシリルエーテル基を有する化合物（特開昭60-37549号公報）等が提案されている。

しかし、これらオルトカルボン酸エステル基、シリルエーテル基、シリルエステル基を含有する化合物の組み合わせは、高感度ではあるが保存安定性に劣り、又、1価、2価の芳香族、あるいは脂肪族基を含有するアセタールあるいはケタール基を持つ化合物は保存安定性には優れているが、感度が低く、共に実用的に不十分な性能であった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従って、従来知られている感光性組成物では、現像性等他の性能を損なわずに十分な感光性を得ることが出来なかった。

本発明者らは、かかる酸により分解し溶解性を増す化合物に着目し、より高感度で上述の様な問題のない新規な化合物を提供すべく鋭意検討した結果、酸により分解するアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物を使用することにより、所期の目的を達成することができることを知得した。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、かかる目的は本発明によれば、露光により酸を発生する化合物および分子内に該酸により分解するアセタール結合を少なくとも3個有する化合物を含有する感光性組成物によって達成することができる。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

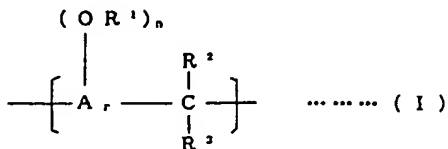
本発明で使用されるメタルハロゲンランプ、高圧水銀灯、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、染料レーザー、ヘリウム・カド

ミウムレーザー等の活性光線の露光によりカルボン酸、ハロゲン化水素酸等の酸を発生し得る化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載のナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイド、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアジン、特開昭55-6244号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン類とのエステル化物、特開昭55-77742号公報に記載のハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等が挙げられ、これらを単独で、あるいは混合して使用する。これら露光により酸を発生し得る化合物の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形成分に対し0.1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~30重量%である。

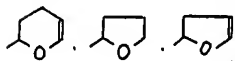
本発明で使用する、分子内にアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物は、前述の露光

によって発生した酸によって該アセタール結合部分が分解され、アルコール残基を形成して、アルカリ水溶液等の現像液に対する溶解度が増加するような化合物である。

かかる化合物の例としては、分子内にアセタール結合部分を少なくとも3個有するノボラック系樹脂、例えば、下記一般式(I)で示される構成単位を有するようなノボラック系樹脂等が挙げられる。



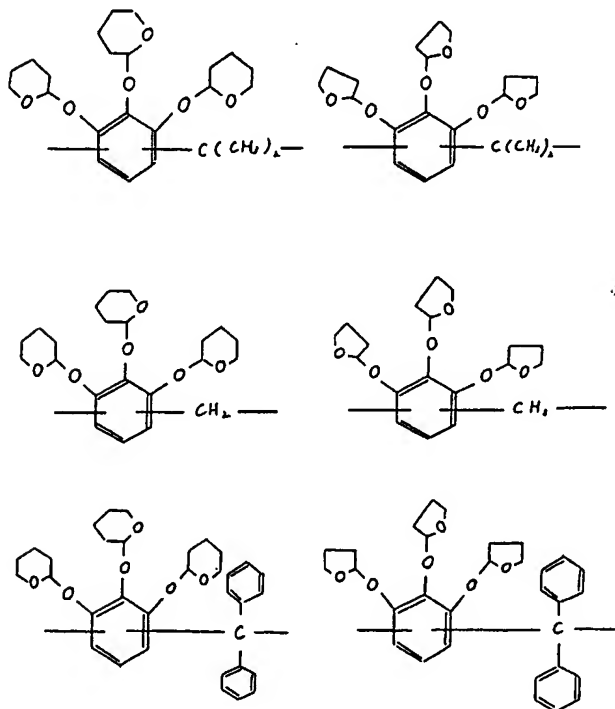
一般式(I)において、 $\text{A}_r$ は芳香族基、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表わし、 $\text{R}^1$ は2-環状エーテル基、例えば



等を表わし、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基またはフェニル基を表わし、 $n$ は3以

上の数を表わす。

かかる構成単位の内、好ましいものとしては下記の様なものが挙げられる。



従って、従来知られている感光性組成物では、現像性等他の性能を損なわずに十分な感光性を得ることが出来なかった。

本発明者らは、かかる酸により分解し溶解性を増す化合物に着目し、より高感度で上述の様な問題のない新規な化合物を提供すべく鋭意検討した結果、酸により分解するアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物を使用することにより、所期の目的を達成することができることを知得した。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、かかる目的は本発明によれば、露光により酸を発生する化合物および分子内に該酸により分解するアセタール結合を少なくとも3個有する化合物を含有する感光性組成物によって達成することができる。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

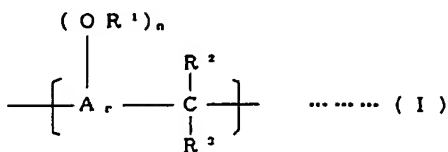
本発明で使用されるメタルハロゲンランプ、高圧水銀灯、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、染料レーザー、ヘリウム-カド

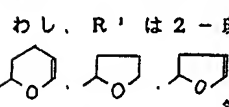
ミウムレーザー等の活性光線の露光によりカルボン酸、ハロゲン化水素酸等の酸を発生し得る化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載のナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸ハロゲン化物、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアジン、特開昭55-6244号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン類とのエステル化物、特開昭55-77742号公報に記載のハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等が挙げられ、これらを単独で、あるいは混合して使用する。これら露光により酸を発生し得る化合物の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形成分に対し0.1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~30重量%である。

本発明で使用する、分子内にアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物は、前述の露光

によって発生した酸によって該アセタール結合部分が分解され、アルコール残基を形成して、アルカリ水溶液等の現像液に対する溶解度が増加するような化合物である。

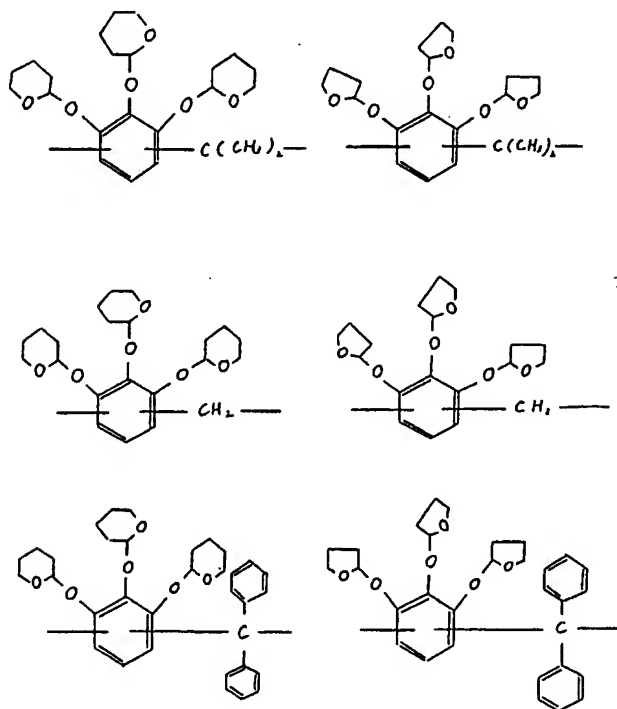
かかる化合物の例としては、分子内にアセタール結合部分を少なくとも3個有するノボラック系樹脂、例えば、下記一般式(I)で示される構成単位を有するようなノボラック系樹脂等が挙げられる。



一般式(I)において、 $\text{A}_r$ は芳香族基、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表わし、 $\text{R}^1$ は2-環状エーテル基、例えば  等を表わし、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基またはフェニル基を表わし、 $n$ は3以

上の数を表わす。

かかる構成単位の内、好ましいものとしては下記の様なものが挙げられる。



上記アセタール結合部分を有するノボラック系樹脂は、例えば、ビロガロール、1, 3, 6-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン等の多価フェノール類とアルデヒド、ホルムアルデヒド、ベンゾフェノン等のアルデヒド類とを常法に従い縮重合してノボラック系樹脂を得て、次いで、3, 4-ジヒドロビラン、2, 3-ジヒドロフラン等と触媒量の塩化水素、三フッ化ホウ素、又はトルエンスルホン酸を使用して無水状態で反応させることによって製造することができる。

かくして得られる本発明のアセタール結合部分を有するノボラック系樹脂の分子量範囲は、通常、重量平均分子量  $M_w$  100~10,000、好ましくは重量平均分子量  $M_w$  200~8000の範囲であり、分散度は1~20、このましくは1~15の範囲である。

また、前記一般式(1)で表わされるような少なくとも3個のアセタール結合部分を有する構成単位は、通常、得られるノボラック系樹脂中、5

ークレゾール及び、p-置換フェノール等が挙げられる。該アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。好ましいアルカリ可溶性樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合により得られる所謂ノボラック樹脂であり、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合体樹脂等が挙げられる。特に、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、およびフェノール、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物が好適である。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の含有量は、感光性組成物の全固形分に対し、30~90重量%が好ましく、特に好ましくは50~85重量%である。

本発明の感光性組成物には酸発生効果を高める

~100wt%、好ましくは10~100wt%の範囲である。

本発明で使用する分子内にアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物の添加量は本発明の感光性組成物の全固形分に対し、2~80重量%、好ましくは5~60重量%である。添加量が2重量%未満では露光感度が低下する傾向になり、80重量%を超えると現像性が低下してくるので上記範囲から選択するのが良い。

本発明の感光性組成物は、露光により酸を発生し得る化合物と、酸により分解するアセタール結合部分を少なくとも3個有する化合物の組合せのみで使用するができるが、さらにアルカリ可溶性樹脂を添加することにより、感光性組成物の耐薬品性及び溶解性等の他の性能を改良することができる。

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類を酸性触媒存在下で縮合して得られるものが使用できる。該フェノール類としては、例えばフェノール、m-, p-

目的で一重項、あるいは三重項エネルギー伝播体を含むことができる。かかる増感剤の例としては、キサンテン色素、例えばフルオロセン、エオシン及びローダミンS並びにエヌ、ジェー、ツロー(N. J. Turro)著「モレキュラーフォトケミストリー(Molecular Photochemistry)」(ベンジャミン社(W. A. Benjamin Inc.,)、ニューヨーク、1967年発行)第132頁と、スチーブン エル、ムロフ(Steven L. Murov)著「ハンドブック オブ フォトケミストリー(Handbook of Photochemistry)」(マーセル デッカー社(Marcel Dekker Inc.,)、ニューヨーク、1973年発行)第1頁~第35頁に記載されているようなビレン、アントラセン、ビレン、ナフタレン、キサントン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ミヒラートケトン、アントラキノ、ニトロビレン、ベンゾインモノメチルエーテル、トリフェニルビリリウムパーク

ロレット、ベンジル等が挙げられる。

更に、本発明の感光性組成物には、露光により可視画像を形成させるためプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は前記の露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによってその色調を変える有機染料より成る。有機染料としては、ビクトリアビュアーブルーBOH（保土ヶ谷化学工業製）、パテントビュアーブルー（住友三國化学工業製）、オイルブルー#603（オリエント化学工業製）、スーダンプルーII（BASF製）、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバイオレット、メチルオレンジ、ブリリアントグリーン、コンゴレッド、エオシン、ローダミン6G等を挙げることができる。

本発明の感光性組成物には前記の成分以外に必要なに応じて、各種添加剤を加えることができる。例えば、感脂性を向上させるために特公開50-36206号公報、米国特許第4,123,27

ート等のグリコールエステル類、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等の燐酸エステル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル類等が有効である。

また感光層と支持体との接着性を改良する目的で、特開昭51-52002号公報に記載されているシランカップリング剤（例えばアミノアルコキシシラン化合物）等の接着性改良剤を添加することができる。

また、感光層の耐摩耗性を改善するためにエポキシ樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリウレタン等の親油性高分子等を添加することができる。

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶媒に溶かして支持体上に塗布される。使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン、メチルエチル

9号明細書等に記載されている親油性のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂及びp-置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を添加することができる。p-置換フェノール・ホルムアルデヒドの置換基として、t-ブチル基、t-アミル基、オクチル基、ベンジル基、クミル基などの如き炭素原子数4～10個のアルキル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基が挙げられる。

また、上記フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とハロゲンスルホニル基を有するo-キノンジアジド化合物とを縮合させたものも有効に用いることができる。

塗布性を改良する添加剤として、セルロースアルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤を加えることができる。

塗膜の可撓性を改良するために可塑剤を加えることができる。例えば、フタル酸ジブチルフタル酸ジオクチル酸等のフタル酸エステル類、ブチルグリコレート、エチルフタリールエチルグリコレ

ケトン、トルエン、シクロヘキサノン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等があり、これらを単独あるいは混合して使用する。塗布溶液中の固形分の濃度は2～50重量%が適当である。また塗布量としては平版印刷版材料の場合、一般的に固形分として0.5～5g/m<sup>2</sup>であり、好ましくは1.5～3g/m<sup>2</sup>である。塗布方法は従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布などが可能である。

本発明の感光性組成物を塗布する支持体は、アルミニウム板、亜鉛、銅等の金属板、及び亜鉛、銅、クローム等が蒸着あるいはラミネートされた金属、紙、プラスチック、ガラス等が挙げられる。最も好ましいのはアルミニウム板である。アルミニウム板の支持体の場合には、砂目立て処理、脱脂処理、陽極酸化処理及び必要により封孔処理等の表面処理がされていることが好ましい。

これらの処理には公知の方法を適用することができる。砂目立て処理する方法としては、ブラシ研磨法、ボール研磨法等の機械的な粗面化法、化学研磨法、電解エッチング法及び機械的粗面化法と電解的粗面化法とを組合せたものが挙げられる。

脱脂処理方法としては、アルカリエッチング法及び硫酸デスマット法等が挙げられる。陽極酸化は例えば硝酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸の単独又はこれらの酸2種以上を混合した水溶液又は非水溶液中アルミニウム板を陽極として電流を流すことによって行われる。更に封孔処理は、珪酸ソーダ水溶液、熱水及び若干の無機塩又は有機塩の熱水溶液に浸漬するか水蒸気浴によって行なわれる。

本発明の感光性組成物を塗設した感光性平版印刷版材料は、透明陽画フィルムを通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光し、次いでアルカリ性水溶液で現像すること

により未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジ-ポジ型のレリーフ像ができる。

現像に使用される現像液はアルカリ性であればよく、アルカリ水溶液の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。また該現像液中に必要なに応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

#### 【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の感光性組成物を感光層として塗布することにより、感光性に優れかつ現像性、露光可視画性など他の性能を損なわない平版印刷版材料及びフォトレジスト材を得ることができる。

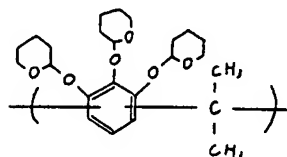
#### 【実施例】

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明

する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

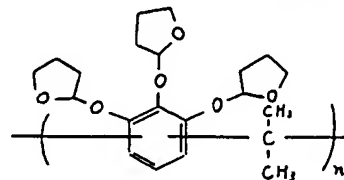
#### (合成例 1)

メチルエチルケトン30ml中にビロガロール・アセトン樹脂(Mw1,300, Mw/Mn2.6)4.1g、3,4-ジハイドロピラン7.57g、及びp-トルエンスルホン酸50mgを溶解し、攪拌しながら1時間かけて120℃まで徐々に上昇し、3.5時間還流する。還流後溶液を減圧下濃縮、さらに真空乾燥し、かっ色の固体9.4gを得た。GPC測定よりMwは1500、Mw/Mnは2.6であった。この生成物の収量、赤外吸収及びNMR分析よりこの化合物は、下記構造式で表わされる構成単位を20wt%含有していることを確認した。



#### (合成例 2)

合成例1における3,4-ジハイドロピランの代わりに、2,3-ジハイドロフラン7gを使用し、合成例1と同様に反応、後処理を行った。GPC測定よりMw:1500、Mw/Mn:2.6であり、収量、赤外吸収及びNMR分析よりこの化合物は、下記構造式で表わされる構成単位を22wt%含有していることを確認した。



#### (実施例 1)

厚さ0.24ミリのアルミニウム板を20%硝酸ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂処理を行った後、0.4モル塩酸水溶液中で25℃、電流密度40A/dm<sup>2</sup>で30秒間電解エッチングした。次いで4%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、30%硫酸水溶液中で30℃、

電流密度  $5 \text{ A/dm}^2$  の条件で 20 秒間陽極酸化処理を行った。このときの陽極酸化量は  $2 \text{ g/m}^2$  であった。更にこの板を熱水処理し、以下の組成の感光性液を回転塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、3 分間乾燥を施して平版印刷版材料を得た。乾燥後の塗布量は  $2.0 \text{ g/m}^2$  であった。

フェノールと *m*-, *p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物(ノボラック樹脂 [1]、数平均分子量  $M_n = 2300$ 、重量平均分子量  $M_w = 11,000$ 、フェノールと *m*-, *p*-クレゾールのモル比がそれぞれ  $40:36:24$ )

6.0 g

合成例 1 により得られた本発明の化合物

1.8 g

2-トリクロロメチル-5-[ $\beta$ -(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール

0.06 g

エチルセロソルブ

70 g

メチルセロソルブ

30 g

にクリアーとなる光量を適正露光量 ( $\text{mJ}$ ) とし、露光感度を評価した。

上記特性の結果を表 1 に示した。

(比較例 1)

実施例 1 の感光性塗布液において、アセタール結合を有する化合物を使用する代わりに、*o*-ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化合物(数平均分子量  $M_n = 2000$ 、重量平均分子量  $M_w = 4000$ 、エステル化率 30% (水酸基 1 個当り)) 2.5 g を使用したこと以外は全く同じ処方平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表 1 に示した。

(比較例 2)

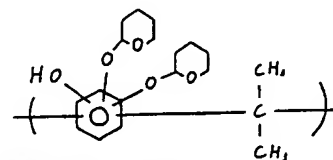
実施例 1 の感光性塗布液において、アセタール結合を有する化合物を使用する代わりに、下記構造式 (A) の酸で分解する 2 価の芳香族基を持つアセタール結合を含有する化合物を使用した以外は全く同じ処方平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。

尚、分子量の測定は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) (日立製作所製 635 型) により、室温下、昭電工鋳製分離カラム (ショダックス (shodex) A802, A803, 及び A804 から成る 3 連カラム) で、テトラヒドロフランを溶媒に用いて行った。この時の流速は  $1.5 \text{ ml/min}$ 、また測定された分子量はポリスチレン換算である。

このようにして得られた平版印刷版材料について適正露光感度に関し比較例とともに以下の様にして検討した。

適正露光感度は次のような方法で検討された。平版印刷版材料を 2 KW メタルハライドランプ (岩崎電気鋳製、アイドルフイン 2000) で 80 cm の距離から、ステップタブレット (濃度差 0.15、21 段階、イーストマンコダック社製 NO. 2) を通して密着露光し、次に小西六写真工業鋳製、ポジ型 PS 版用現像液 SDR-1 の 8 倍希釈液を用い、 $25^\circ\text{C}$ 、45 秒間の現像を行った。21 段階のグレースケールで 4 段階目が完全

構造式 (A)



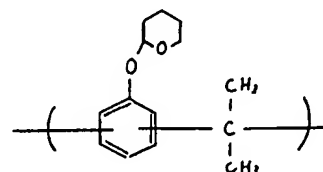
(重量分子量  $M_w 1500$ 、

分散度  $M_w/M_n 2.6$ )

(比較例 3)

比較例 2 の構造式 (A) の化合物の代わりに、下記構造式 (B) の酸で分解する 1 価の芳香族基を持つアセタール結合を含有する化合物を使用した以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。

構造式 (B)



(重量分子量  $M_w 3000$ 、

分散度  $M_w/M_n 5.2$ )



性能評価表

	感光体 (g)	感度 (適性露光量) (mJ)
実施例 1	合成例 1 の化合物	520
比較例 1	キノンジアルジ ドエステル	770
比較例 2	構造式 (A) の化合物	—
比較例 3	構造式 (B) の化合物	650

以上の結果から本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、 $\alpha$ -ナフトキノンジアルジド-5-スルホン酸クロリドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化合物を用いた平版印刷版（比較例 1）、及び 1 価の芳香族基を持つアセタール結合を用いた平版印刷版（比較例 3）より感度が高いことが判った。又、ピロガロール・アセトン樹脂を 3, 4-ジハイドロピランにより 2 価だけアセタール化した化合物を用いた平版印刷版（比較例 2）は現像に対する溶解性が大きく画像が消失した。

樹脂 (I) を使用する代わりに以下のノボラック樹脂 (II) \* を使用して、添加量を 6.6 g に変えた以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。その結果、最適露光量は 560 mJ であった。

\* ノボラック樹脂

フェノールと  $m$ -,  $p$ -混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物（数平均分子量  $M_n$  1100、重量平均分子量  $M_w$  6500、フェノールと  $m$ -,  $p$ -クレゾールのモル比がそれぞれ 10 : 36 : 24）

代理人 渡邊 一平

#### (実施例 2)

実施例 1 の感光性塗布液において、合成例 1 により得られる化合物の代わりに合成例 2 により得られる化合物を 2.0 g 添加した以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして評価した。その結果、最適露光量は 570 mJ であった。また、現像時に中間調の赤みがなく消去性に優れていた。

#### (実施例 3)

実施例 1 の感光性塗布液において、合成例 1 により得られる化合物の添加量を 0.5 g に変え、さらに比較例 1 に使用された  $\alpha$ -ナフトキノン-1, 2-ジアルジド-5-スルホン酸クロリドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル化合物 1.0 g とを添加した以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして評価した。その結果、最適露光量は 605 mJ であり、また保存安定性に優れていた。

#### (実施例 4)

実施例 2 の感光性塗布液において、ノボラック

第1頁の続き

⑭発明者	中井	英之	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑭発明者	後藤	聖	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑭発明者	左々	信正	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内